

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/48, 7/42, 31/70	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/18379 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Juni 1996 (20.06.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04905 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. December 1995 (12.12.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 44 238.6 13. December 1994 (13.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANZENDÖRFER, Ghita [DE/DE]; Uhlandstrasse 48, D-22087 Hamburg (DE). STÄB, Franz [DE/DE]; Bäckerstrasse 3, D-21379 Echem (DE). UNTIEDT, Sven [DE/DE]; Eimsbütteler Chaussee 88, D-20259 Hamburg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, D-20245 Hamburg (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: COSMETIC AND DERMATOLOGICAL PREPARATIONS WITH FLAVONOIDS (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND DERMATOLOGISCHE ZUBEREITUNGEN MIT FLAVONOIDEN (57) Abstract <p>The invention concerns cosmetic and dermatological preparations containing: a) one or a plurality of compounds of the flavonoid group; or b) an active substance combination comprising one or a plurality of compounds selected from the flavonoid group combined with one or a plurality of compounds selected from the cinnamic acid derivative group; and c) optionally in addition one or a plurality of compounds from the antioxidant group.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung sind kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit a) einem Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Flavonoide oder mit b) einem Gehalt an einer Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Flavonoide in Kombination mit einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Zimtsäurederivate und c) gegebenenfalls einem zusätzlichen Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Antioxidantien.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit Flavonoiden

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthaltend Flavonoide, ihre Glycoside und gegebenenfalls deren Kombinationen mit Zimtsäurederivaten oder Antioxidantien.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutz gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoessäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da dessen Strahlen Reaktionen bei lichtempfindlicher Haut hervorrufen können. Es ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Zum Schutz gegen die Strahlen des UVA-Bereichs werden daher gewisse Derivate des Dibenzoylmethans verwendet, deren Photostabilität (Int. J. Cosm. Science 10, 53 (1988)), nicht in ausreichendem Maße gegeben ist.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, beispielsweise Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-Sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele andere. Singulett-Sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Um diesen Reaktionen vorzubeugen, können kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzliche Antioxidantien oder Radikalfänger einverleibt werden.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in Lichtschutzformulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Die Wirkung der Sonnenstrahlung auf die Haut ist außer Bildung der Lichtschwiele und Bräunung, hervorgerufen überwiegend durch den Bereich des UVB, eine langsame und fortschreitende Degradation des unter der Epidermis liegenden Bindegewebes, hervorgerufen durch den längerwelligen Bereich des Sonnenlichts UVA, in dem durch Bestrahlung die elastischen und festigenden Fasern zerstört werden. Die nachlassende Festigkeit des Bindegewebes führt zu vermehrter Faltenbildung und kann im Extremfall zur sogenannten „Landmannshaut“ oder auch aktinischer Keratose führen. Als kosmetische unerwünscht gelten Falten, Runzeln und trockene Haut, die vor dem eigentlichen biologischen Alter durch Umwelteinflüsse entstehen und das Symptom „vorzeitiger Hautalterung“ sind.

Hauptsächlich werden Antioxidantien als Schutzsubstanzen gegen den Verderb der sie enthaltenden Zubereitungen verwendet. Dennoch ist bekannt, daß auch in der menschlichen und tierischen Haut unerwünschte Oxidationsprozesse auftreten können. Solche Prozesse spielen eine wesentliche Rolle bei der Hautalterung.

Im Aufsatz "Skin Diseases Associated with Oxidative Injury" in "Oxidative Stress in Dermatology", S. 323 ff. (Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, Herausgeber: Jürgen Fuchs, Frankfurt, und Lester Packer, Berke-

ley/Californien), werden oxidative Schäden der Haut und ihre näheren Ursachen aufgeführt.

Aufgabe der Erfindung war es daher, kosmetische und dermatologische Wirkstoffe und Zubereitungen sowie Lichtschutzformulierungen zu schaffen, die zur Prophylaxe und Behandlung lichtempfindlicher Haut, aber auch normaler sonnenexponierter Haut dienen.

Weiterhin sind die Lippen ein Areal des Gesichtes, das durch seinen Aufbau und die Exposition stark den äußeren Einflüssen ausgesetzt und beeinflusst wird. Die natürlich rote Farbe der Lippen rührt daher, daß Lippenhaut im Gegensatz zu „normaler“ Haut viel dünner ist, auch fehlen Schweiß- und Talgdrüsen. Melanin ist deutlich weniger vorhanden. Das Fehlen eines Teils des natürlichen Schutzes der Haut führt dazu, daß Lippen unter Kälte, Wärme und Sonnenstrahlung stärker belastet werden als normale Haut. Schutz und Pflege der Lippen sind daher notwendig, um ein glattes, rosiges Aussehen der Lippen zu erhalten. War kein ausreichender Schutz der Lippen bei Exposition vorhanden, zeigen sich die oben genannten Symptome, deren Linderung und Beseitigung ebenfalls als ein kosmetisches Anliegen gesehen werden kann.

Darüber hinaus betrifft die Erfindung Zubereitungen mit extrem niedrigem sogenannten "Stinging Potential" und Zubereitungen gegen unspezifischen nicht krankhaften Juckreiz.

Die Haut, insbesondere die Epidermis, ist als Barriereorgan des menschlichen Organismus in besonderem Maße äußeren Einwirkungen unterworfen. Nach dem heutigen wissenschaftlichen Verständnis repräsentiert die Haut ein immunologisches Organ, das als immunkompetentes peripheres Kompartiment eine eigene Rolle in induktiven, effektiven und regulativen Immunprozessen des Gesamtorganismus spielt.

Die Epidermis ist reich mit Nerven und Nervenendapparaten wie Vater-Pacini-Lamellenkörpern, Merkel-Zell-Neuritenkomplexen und freien

Nervendigungen für Schmerz-, Kälte-, Wärmeempfindung und Juckreiz ausgestattet.

Bei Menschen mit sensibler, empfindlicher oder verletzlicher Haut kann ein mit "Stinging" (<engl.> "to sting" = verletzen, brennen, schmerzen) bezeichnetes neurosensorisches Phänomen beobachtet werden. Diese "sensible Haut" unterscheidet sich grundsätzlich von "trockener Haut" mit verdickten und verhärteten Hornschichten.

Typische Reaktionen des "Stinging" bei sensibler Haut sind Rötung, Spannen und Brennen der Haut sowie Juckreiz.

Typische, mit den Begriffen "Stinging" oder "empfindlicher Haut" in Verbindung gebrachte, störende neurosensorische Phänomene sind Hautrötung, Kribbeln, Prikkeln, Spannen und Brennen der Haut und Juckreiz. Sie können durch stimulierende Umgebungsbedingungen z.B. Massage, Tensideinwirkung, Wettereinfluß wie Sonne, Kälte, Trockenheit, aber auch feuchte Wärme, Wärmestrahlung und UV-Strahlung, z.B. der Sonne, hervorgerufen werden.

In "Journal of the Society of Cosmetic Chemists" 28, S.197 - 209 (Mai 1977) beschreiben P.J.Frosch und A.M.Kligman eine Methode zur Abschätzung des "Stinging-Potentials" topisch verabreichter Substanzen. Als positive Substanzen werden hier z.B. Milchsäure und Brenztraubensäure eingesetzt. Bei Messung nach dieser Methode wurden aber auch Aminosäuren, insbesondere Glycin, als neurosensorisch aktiv ermittelt (solche Substanzen werden "Stinger" genannt).

Nach bisherigen Erkenntnissen tritt eine derartige Empfindlichkeit gegenüber ganz bestimmten Substanzen individuell unterschiedlich auf. Dies bedeutet, eine Person, die bei Kontakt mit einer Substanz "Stingingeffekte" erlebt, wird sie mit hoher Wahrscheinlichkeit bei jedem weiteren Kontakt wiederholt

erleben. Der Kontakt mit anderen "Stingern" kann aber ebenso gut ohne jede Reaktion verlaufen.

Als neurosensorisches Phänomen ist der Juckreiz bei atopischer Haut anzusehen, sowie Juckreiz bei Hauterkrankungen, der aber nur ein Symptom dieser Erkrankungen ist und umgekehrt aber auch unspezifisch, d.h. ohne klinischen Befund einer Störung der Haut, einer Infektion oder Reizung entstehen kann. Zwar ist auch unspezifischer Juckreiz ein erstes Anzeichen einer möglichen verdeckten Allgemeinerkrankung, kann aber auch durch Streß oder andere Umwelteinflüsse ausgelöst werden.

Weiterhin kann Juckreiz ohne klar erkennbaren Grund, vorzugsweise bei eher sensiblen Personen, auftreten.

"Stinging"-Phänomene können generell also als kosmetisch zu behandelnde Störungen angesehen werden. Starker Juckreiz dagegen, insbesondere bei Atopie auftretendes starkes Hautjucken, kann auch als schwerwiegendere dermatologische Störung bezeichnet werden, während Juckreiz, der bei einem Stinging oder unspezifisch ohne Erkrankung auftritt auch als kosmetisch zu behandelnde Störung angesehen werden kann.

Weiterhin nimmt das Problem der empfindlichen oder sensiblen Haut immer mehr zu. Diese ist zum einen häufig gekennzeichnet durch eine erhöhte Suszeptibilität für Stinging, wie aber auch durch andere Kriterien gekennzeichnet wie: Zur Rötung neigende Haut, Haut des Phototyps I oder II, bekannte Allergie, eine dermatologische Grunderkrankung wie Atopische Dermatitis oder Psoriasis, bekannte Unverträglichkeiten von kosmetischen Produkten, das subjektive Gefühl von mangelndem Fett- und Feuchtigkeitsgehalt der Haut.

Zur weiteren Charakterisierung empfindlicher Haut wird eine „durchlässige“ Barriere diskutiert, die sich in einem erhöhten TEWL niederschlägt. Zur Barriereregeneration werden okklusiv wirkende oder lipidsubstituierende

Produkte empfohlen, die nach Applikation den TEWL senken. P.Elias beschreibt sogar verschiedene Lipid-Mischungen, die an Mäusehaut, die mit Aceton vorgeschädigt wurde eine Barriereregeneration bewirken. Auch die topische Applikation von RRR- α -Tocopherol verbessert nachweislich die Hautbarriere.

Soll menschliches Haar dauerhaft gefärbt werden, kommen in der Praxis lediglich oxidierende Haarfärbverfahren in Betracht. Beim oxidativen Haarfärben erfolgt die Ausbildung des Farbstoffchromophoren durch Reaktion von Präkursoren (Phenole, Aminophenole, seltener auch Diamine) und Basen (meistens p-Phenylendiamin) mit dem Oxidationsmittel, zumeist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxidkonzentrationen um 6% werden dabei gewöhnlich verwendet.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß neben der Färbewirkung auch eine Bleichwirkung durch das Wasserstoffperoxid erfolgt. In oxidativ gefärbtem menschlichem Haar sind, ähnlich wie bei gebleichtem Haar, mikroskopische Löcher an den Stellen, an denen Melaningranula vorlagen, nachweisbar.

Tatsache ist, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid nicht nur mit den Farbvorstufen, sondern auch mit der Haarsubstanz reagieren und dabei unter Umständen eine Schädigung des Haares bewirken kann.

Bei der Dauerwellbehandlung von Haaren kommen Derivate der Thioglycolsäure zum Einsatz, die die S-S-Bindung des Keratins reduziert und somit eine Verformung des Haares möglich macht. Anschließend müssen die S-S-Bindungen durch einen sogenannten Festiger wieder geschlossen werden, damit die Verformung erhalten bleibt. Die Dauerwellbehandlung findet im alkalischen, neutralen oder sauren Milieu statt, bei dem Haare und Kopfhaut aufquellen und sehr empfindlich reagieren.

Weiterhin ist bekannt, daß beim Färbvorgang, sowie bei der Dauerwelle auch die Kopfhaut beeinflusst wird. Das Haut-Keratin wird ebenso angegriffen wie das Haar-Keratin. Ebenso beeinflusst werden kann die Haut der Hände, da trotz empfohlener Vorsichtsmaßnahmen der Hersteller dieser Produkte keine

Handschuhe getragen werden oder die Hände beim Ausspülen der Farben oder Dauerwellflüssigkeit damit in Berührung kommen.

Weiterhin stellen Haar und Kopfhaut einen Teil des Körpers dar, der aufgrund seiner Position beim Aufenthalt im Freien einem erheblichen Anteil an UV-Strahlung ausgesetzt ist. Bisher gibt es nur wenige Produkte, die dem Haarschutz Rechnung tragen. Unbekannt sind Produkte, die nach der Lichtexposition auf Haar und Kopfhaut aufgetragen, die negativen Effekte lindern und so das Haar glänzend und glatt erhalten, sowie das Schuppen der Kopfhaut verhindern oder lindern.

Antioxidantien sind Substanzen, welche Oxidationsprozesse verhindern bzw. welche die Autoxidation ungesättigte Verbindungen enthaltender Fette verhindern. Antioxidantien, welche auch auf dem Gebiete der Kosmetik und der Pharmazie Verwendung finden, sind beispielsweise α -Tocopherol, insbesondere in Form des α -Tocopherylacetats, Sesamol, Gallensäurederivate, Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol.

Auch aus dem Grunde, solchen Reaktionen vorzubeugen, können kosmetischen Formulierungen zusätzlich Antioxidantien oder Radikalfänger einverleibt werden.

Zwar sind einige Antioxidantien und Radikalfänger bekannt. So ist bereits in den US-Patentschriften 4,144,325 und 4,248,861 sowie aus zahlreichen anderen Dokumenten vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in Lichtschutzformulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Insbesondere sollten Wirkstoffe bzw. kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur Verfügung gestellt werden, bei deren Verwendung die Schädigung der Haut und/oder des Haares durch oxidativen Einfluß zumindest gemindert, wenn nicht gänzlich verhindert werden können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche vor oder nach Behandlung des Haars mit Haarfärbezubereitungen oder Dauerwellprodukten, selbst solcher mit einem Gehalt an starken Oxidationsmitteln wie z.B. Wasserstoffperoxid, deren schädigenden Oxidationswirkung entgegenwirken.

Insbesondere sollten Wirkstoffe und Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur kosmetischen und dermatologischen Behandlung und/oder Prophylaxe des Erscheinungsbildes des "Stingings" zur Verfügung gestellt werden.

Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß erfindungsgemäße Zubereitungen und Wirkstoffkombinationen, enthaltend wirksame Mengen an Substanzen gewählt aus der Gruppe der Flavonoide oder ihrer Glycoside allein oder ihre Kombination mit Substanzen aus der Gruppe der Zimtsäurederivate oder Hydroxymimtsäuren den Nachteilen des Standes der Technik abhilft.

Die vorstehenden Aufgaben werden gemäß der Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit

- a) einem Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Flavonoide oder mit
- b) einem Gehalt an einer Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Flavonoide in Kombination mit einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Zimtsäurederivate und
- c) gegebenenfalls einem zusätzlichen Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Antioxidantien.

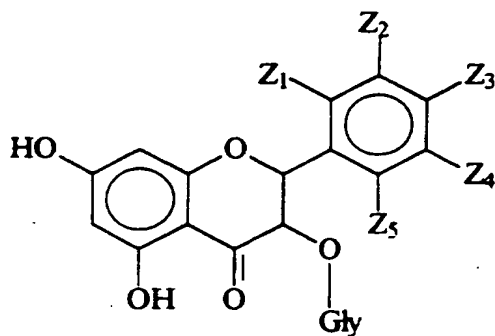
Wirkstoffkombinationen b), deren Verwendung und Zubereitungen, die diese enthalten, werden bevorzugt.

Topische Zubereitungen werden bevorzugt.

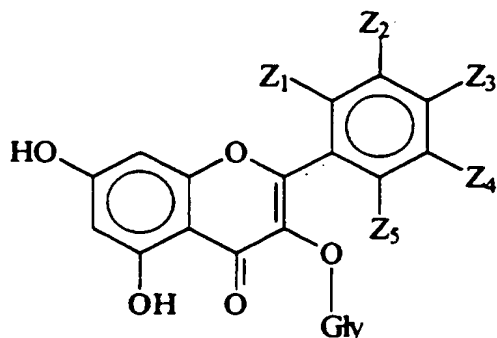
Die erfindungsgemäßen Flavonoide werden im folgenden auch mit A), die erfindungsgemäßen Zimtsäurederivate auch mit B) und die erfindungsgemäßen Antioxidantien auch mit C) bezeichnet.

Bevorzugte erfindungsgemäße Flavonoide sind beispielsweise hydroxylierte Flavone, Flavanone, Isoflavone oder Chalcone und jeweils auch deren Glycoside, aber auch diese nicht hydroxylierten Grundstrukturen bzw. Stammsubstanzen.

Erfindungsgemäß werden die Flavonoide A) bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Substanzen der generischen Strukturformeln



und



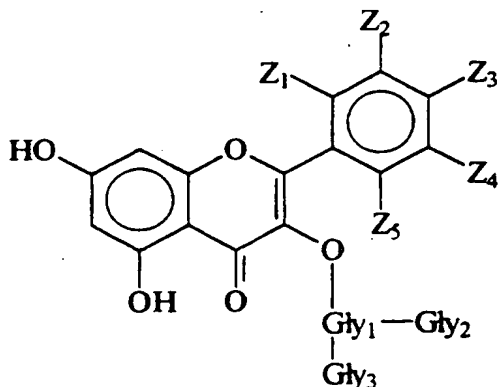
wobei $Z_1 - Z_5$ unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe H, OH und O-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt und unverzweigt sein und 1 - 18 C-Atome aufweisen können, und wobei Gly gewählt wird aus der Gruppe der Mono-, Di- und Oligoglycosidreste oder auch H darstellen kann. Reste Gly können z.B. die für Gly1 - Gly3 angegebenen Reste sein. Reste Gly können z.B. die für Gly1 - Gly3 angegebenen Reste sein.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, das oder die Flavonoide A) zu wählen aus der Gruppe Quercitin, Chrysin, Kaempferol, Myricetin, Apigenin, Naringenin, Hesperitin, Morin, Fisetin, Vitexin, Isovitexin, Flavon und Genistein.

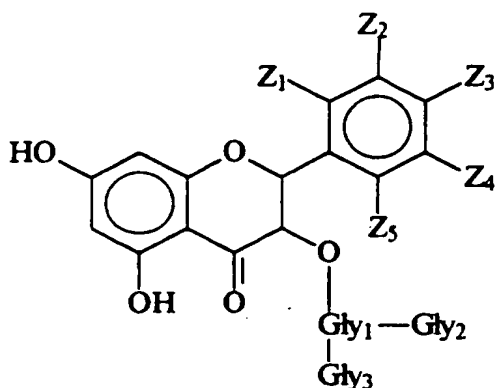
Ebenso vorteilhaft ist es die Flavonglycoside A) zu wählen aus der Gruppe Rutin, Rhamnetin, Luteolin, Naringin, Hesperidin, Phloridzin, Diosmin, Neohesperidin-Dihydrochalkon.

Besonders bevorzugt sind Chrysin, Naringin, Hesperidin, Naringenin, Hesperetin, Morin, Phloridzin, Diosmin, Neohesperidin-Dihydrochalkon, Flavon.

Weitere erfindungsgemäße Flavonoide A) werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit den generischen Strukturformeln:



sowie



worin $Z_1 - Z_5$ die oben angegebene Bedeutung haben und Gly_1 , Gly_2 und Gly_3 Monoglycosidreste darstellen.

Bevorzugt werden Gly_1 , Gly_2 und Gly_3 unabhängig voneinander gewählt aus der Gruppe der Hexosylreste oder Pentosylreste. Reste wie Allosyl, Altrosyl, Apiosyl, Arabinosyl, Ascorbiny, Biosidyl, Galactosyl, Gulosyl, Glucosyl, Glucoronidyl, Idosyl, Mannosyl, Talosyl, Dulcetyl, Fructosyl, Mannityl, Rhamnosyl, Ribosyl, Sorbityl und Xylosyl sind vorteilhaft zu verwenden. Insbesondere vorteilhaft ist es, Rhamnosylreste oder Glucosylreste zu verwenden.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist, das oder die Flavonglycoside zu wählen aus der Gruppe alpha-Glucosylrutin, alpha-Glucosylmyricitrin, alpha-Glucosylisoquercitrin und alpha-Glucosylquercitrin.

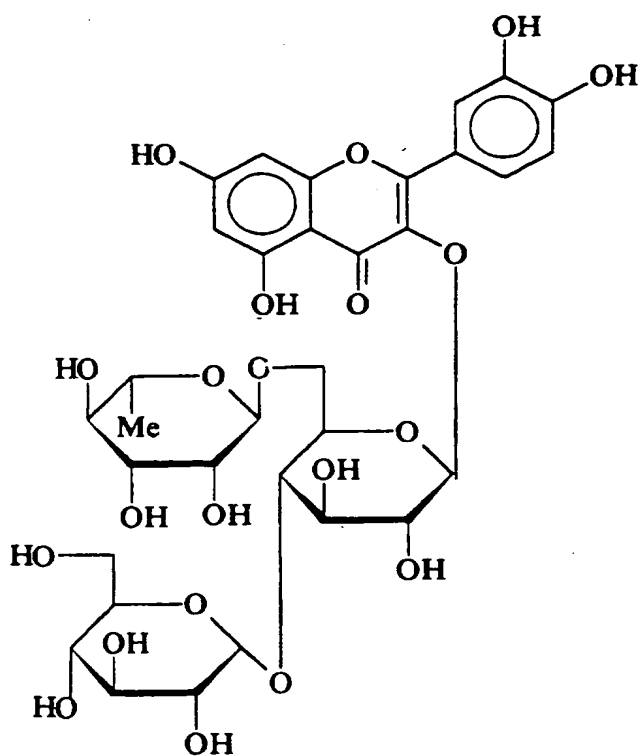
Darüberhinaus sind besonders bevorzugt Verbindungen wie alpha-Glycosylrutin, alpha-Glycosylhesperidin, alpha-Glycosylnaringin, alpha-Mannosylrutin, alpha-Rhamnosylrutin.

Ebenso kann es von Vorteil sein, einen oder mehreren der Gly_1 , Gly_2 , Gly_3 -Reste aus der Gruppe der Oligo- oder Poly- α - oder β -glycosidischen Verbindungen zu wählen, oder aus der Gruppe der Zuckersäuren oder Zuckerester. Ebenso können eine oder mehrere Gly_1 , Gly_2 , Gly_3 -Reste aus der Gruppe der substituierten Zucker gewählt werden, wie z.B. N-Acetylglucosamin.

Es kann es von Vorteil sein, Flavonoide A) zu verwenden, deren Glycosid-Rest über phenolische OH-Funktionen an C7, C4', C3' oder C5' gebunden ist.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, Flavonoide A) und deren Glycoside zu verwenden, deren phenolische OH-Funktion an C9 frei vorliegt (sogenannte Chalkone). Insbesondere ist es vorteilhaft aus dieser Gruppe Neohesperidin-Dihydrochalkon zu verwenden.

Besonders bevorzugte Flavonoide A) sind: Chrysin, Naringin, Hesperidin, Naringenin, Hesperetin, Morin, Phloridzin, Diosmin, Neohesperidin-Dihydrochalkon, Flavon und insbesondere alpha-Glucosylrutin der Formel:

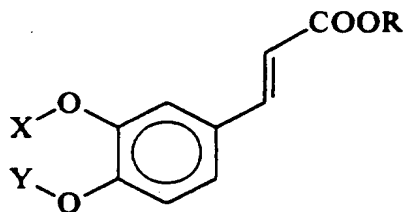


Darüberhinaus kann es vorteilhaft sein im Sinne der Erfindung handelsübliche, flavonoidhaltige Pflanzenextrakte zu verwenden. Bei diesen kann es sich um nach den üblichen Methoden gewonnene wässrig-alkoholische bzw. wässrig-glykolische Extrakte sowie trockene Extrakte handeln.

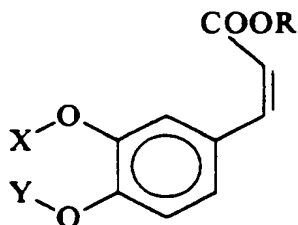
Insbesondere als vorteilhaft haben sich erwiesen: Zitrusfruchtschalen- oder kernextrakt (z. B. Citricidal/Fa. Synthapharm), Soyaextrakt (z. B. Phytodermin/Fa. Chem. Laboratorium Dr. Kurt Richter GmbH), Sophora Japonica-Extrakt (z. B. Sophorine/Fa. Solabia), Frauendistelextrakt (z. B. Psoralen Silymarin/Fa. Mani GmbH Chemische Produkte), Katzenpfötchenblütenextrakt, Spinatextrakt und ein gemischter Pflanzenextrakt aus Passionsblumen, schwarzen Johannisbeeren und Weinbättern (AE Complex/Fa. Solabia), Calendula-Extrakt (Pot Marigold AMI watersoluble/Alban Muller).

Geeignete Zimtsäurederivate sind z.B. Hydroxyzimtsäuren und deren Derivate, wobei die Derivate z.B. die im folgenden definierten sein können.

Erfindungsgemäß können vorzugsweise Zimtsäurederivate der allgemeinen Formel



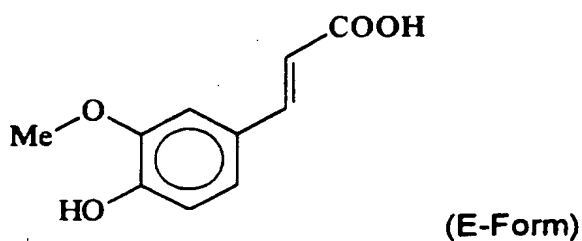
und/oder wirksame Mengen an Zimtsäurederivaten der allgemeinen Formel



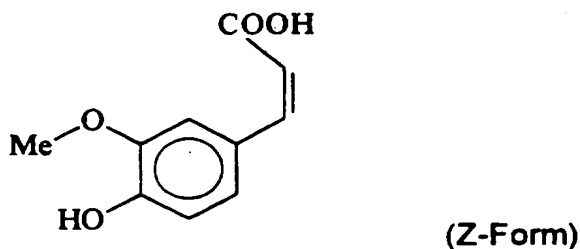
verwendet werden, wobei die Gruppen X, Y und R unabhängig voneinander gewählt werden können aus der Gruppe H, verzweigtes bzw. unverzweigtes Alkyl mit 1 - 18 C-Atomen, insbesondere 1 - 6 C-Atomen.

Es können die Säuren oder deren Salze verwendet werden, vorzugsweise die physiologisch verträgliche Salze, beispielsweise wasserlösliche Salze (Natrium-, Kaliumsalze).

Als besonders vorteilhaftes Zimtsäurederivat im Sinne der vorliegenden Erfindung wird die Ferulasäure angesehen. Ferulasäure (4-Hydroxy-3-methoxyzimtsäure, Kaffeesäure-3-methylether) ist durch die Strukturformel



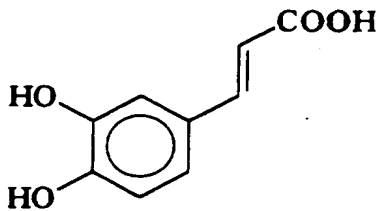
bzw.



gekennzeichnet. Sie ist in Pflanzen weit verbreitet und kommt z.B. in Rüben, Getreide und dem Milchsaft der namensgebenden Doldenblütlern *Ferula asafoetida* und *Ferula nartex* vor. Die E-Form ist unter Normalbedingungen ein farblos-kristalliner Festkörper, die Z-Form liegt unter Normalbedingungen als gelbliches Öl vor.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt E-Ferulasäure zu verwenden. Es ist jedoch gegebenenfalls auch von Vorteil, Z-Ferulasäure bzw. beliebige Gemische aus E- und Z-Ferulasäure einzusetzen.

Eine weit res erfindungsgemäß bevorzugt s Derivat der Zimtsäure ist die Kaffeesäure, welche sich durch die Struktur



auszeichnet. Sie ist eine weit verbreitete Pflanzensäure und z.B. in Kaffee, Tabak, Mohn und Löwenzahn enthalten.

Es ist auch gegebenenfalls vorteilhaft Pflanzenextrakte mit einem Gehalt an erfindungsgemäßen Zimtsäurederivaten, insbesondere Ferulasäure und/oder Kaffeesäure, zu verwenden.

Unter dem Begriff "Derivate der Kaffeesäure oder Ferulasäure" sind zu verstehen ihre kosmetisch oder pharmakologisch unbedenklichen Ester, Salze und Basenaddukte, insbesondere solche, wie sie bei den Zimtsäurederivaten vorstehend beschrieben sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Kombinationen sind Kombinationen von einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe der oben aufgeführten Flavonoide oder Kombinationen von einem oder mehreren Vertretern der Flavonoide mit einem Derivat der Zimtsäure oder auch die Kombination mit mehreren Zimtsäurederivaten.

Das Gewichtsverhältnis der Zimtsäurederivate zu dem oder den Flavonoiden beträgt vorteilhaft 25 : 1 bis 1 : 25, bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 5, insbesondere bevorzugt etwa 2 : 1 bis 1 : 2.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Kombinationen von Flavonoiden, Flavonglucosiden bzw. flavonoidhaltigen pflanzlichen Extrakten mit Ferulasäure sowie die Kombination von synthetisch modifizierten, insbesondere glykosylierten Flavonoiden wie alpha-Glukosylrutin mit Zimtsäurederivaten.

Besonders bevorzugt werden Zubereitungen mit Kombinationen b), die alpha-Glukosylrutin und/oder Ferulasäure enthalten.

In den erfindungsgemäßen Zubereitungen können als alleinige Wirkstoffe die Verbindungen der Gruppe A oder die der Kombination der Wirkstoffe A) und B) vorliegen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen enthalten bevorzugt 0,001 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung eines oder mehrerer erfindungsgemäßer Stoffe A) oder der Kombination von A) und B).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können aber bevorzugt neben den Wirkstoffen A) oder der Kombination von A) und B) auch noch einen Gehalt an einem Antioxidans oder mehreren Antioxidantien C) haben.

Besonders vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Antioxidantien C) aus der Gruppe der Tocopherole und deren Derivaten ausgewählt werden. Die Tocopherole, auch Vitamin E genannt, leiten sich vom Grundkörper Tocol ((2-Methyl-2-(4,8,12-trimethyltridecyl)chroman-6-ol) ab. Dem natürlich am häufigsten vorkommenden und bedeutendsten α -Tocopherol kommt die Konfiguration 2R,4'R,8'R zu. Es wird gelegentlich auch RRR- α -Tocopherol genannt.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Tocopherolderivate sind das α -Tocopherol und seine Ester, insbesondere das α -Tocopherylacetat. Ester von Säuren mit 2 bis 18, insbesondere 2 bis 8 C-Atomen werden bevorzugt.

Weiterhin ist es vorteilhaft Antioxidantien C) aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthionin-

sulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis $\mu\text{mol/kg}$), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakarzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO , ZnSO_4) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe zu verwenden.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien C) (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Prophylaxe und/oder zur Behandlung der Haut im Sinne einer dermatologischen Behandlung oder einer Prophylaxe und/oder Behandlung im Sinne der Kosmetik dienen. Sie können aber auch in Schminkprodukten in der dekorativen Kosmetik eingesetzt werden. Sie enthalten bevorzugt 0,001 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das

Gesamtgewicht, eines oder mehrerer erfindungsgemäßer Stoffe A) oder der Kombination von A) und B).

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, Kombinationen aus mehreren erfindungsgemäßen Substanzen zu verwenden, insbesondere, wenn wenigstens eine der Komponenten gewählt wird aus der Gruppe der Flavonoide bzw. deren Glucoside und der Zimtsäurederivate.

Vorteilhaft ist es insbesondere, Kombinationen aus mindestens einer Verbindung aus den Flavonoiden A) bzw. deren Derivaten, mindestens einer Verbindung aus den Zimtsäurederivaten B) sowie Vitamin E bzw. seinen Derivate C) zu verwenden.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen Substanzen bzw. Zubereitungen, solche Substanzen enthaltend, vorzugsweise Kombinationen aus Flavonoiden bzw. deren Derivaten, Zimtsäurederivaten sowie gegebenenfalls Antioxidantien in der für Kosmetika oder Dermatika üblichen Weise auf die Haut in ausreichender Menge aufgebracht.

Die Schrift JP-OS Hei-06-138,941 beschreibt zwar orale Zubereitungen mit einem Gehalt an wasserlöslichen Glycosiden, welche beispielsweise gewählt werden können aus der Gruppe α -Glucosylrutin, α -Glucosylmyricitrin, α -Glucosylisoquercitrin und α -Glucosylquercitrin. Die Schrift JP-OS Hei-04-363,395 beschreibt ein Verfahren, die Zersetzung von Parfümbestandteilen zu verhindern, welche sich unter anderem durch einen Zusatz an α -Glucosylrutin zu den entsprechenden Zubereitungen auszeichnet. Ferner beschreiben die Schriften EP-OS 586 303 und EP-OS 595 694 die Verwendung von Flavonoiden als Antioxidantien bzw. Lichtschutzsubstanzen in Kosmetika. Weiterhin ist aus US-PS 4,144,325 und 4,248,861 sowie aus zahlreichen anderen Dokumenten bekannt, Vitamin E in kosmetischen und dermatologischen Lichtschutzformulierungen einzusetzen. Die erfindungsgemäße Verwendung des Vitamins E und seiner Derivate wurde indes nicht durch den Stand der Technik nahegelegt.

Kein Hinweis ist diesen Schriften aber zu entnehmen, welcher in die Richtung der vorliegenden Erfindung weisen könnte.

Es war für den Fachmann daher nicht vorauszusehen gewesen, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe und Wirkstoffkombinationen bzw. kosmetische oder dermatologische Zubereitungen, diese enthaltend

- besser gegen die Hautalterung wirken
- besseren Schutz für Lippen geben
- besser die Haut und Haare gegen Photoreaktionen schützen
- besser Haare und Kopfhaut bei Haarfärbungen und Dauerwellen schützen würden
- bei empfindlicher Haut besser vor unangenehmem Stinging schützen
- gegen unspezifischen Juckreiz wirksam sind

als die Wirkstoffe, Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen des Standes der Technik.

Erfindungsgemäß sind daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen zur Bekämpfung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und entzündlicher Reaktionen sowie die vorstehend und im folgenden angegebenen Wirkungen und Verwendungen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen mit

a) einem Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Flavonoide

oder mit

b) einem Gehalt an einer Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Flavonoide A) in Kombination mit einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Zimtsäurederivate und

c) gegebenenfalls inem zusätzlichen G halt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Antioxidantien zur Behandlung und prophylaktische Behandlung der Hautalterung, zur Vorbehandlung oder Nachbehandlung der Haare oder der Kopfhaut oder des Haarwurzelbereiches, insbesondere vor oder nach der Haarbehandlung, z.B. bei der Haarfärbung oder Dauerwelle, zum Schutz der Lippen insbesondere vor exogenen Noxen, zur Behandlung und zur prophylaktischen Behandlung von Stinging oder unspezifischem Juckreiz, zur Stabilisierung oder Wiederherstellung der epidermalen Barrierefunktion, zur Verringerung oder Verhinderung der Schädigung der Haut und des Haares durch oxidative Einflüsse, zum Schutz der Haut oder der Haare gegen Photoreaktionen und zur Behandlung oder prophylaktischen Behandlung der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und entzündlicher Reaktionen.

Bevorzugt wird für diese Verwendung die topische Anwendung.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Formulierungen können für diese Verwendungen wie üblich zusammengesetzt sein und z.B. zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,001 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere aber 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, an den erfindungsgemäßen Wirkstoffen oder ihren Wirkstoffkombinationen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika vorzugsweise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen können in verschiedenen Formen vorliegen. So können sie z.B. eine Lösung, eine wasserfreie Zubereitung, eine Emulsion oder Mikroemulsion vom Typ Wasser-in-Öl (W/O) oder vom Typ Öl-in-Wasser (O/W), eine multiple Emulsionen, beispielsweise vom Typ Wasser-in-Öl-in-Wasser (W/O/W), ein Gel, ein n festen Stift, eine Salbe oder auch ein Aerosol darstellen. Es ist auch vorteilhaft,

die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in verkapselter Form darzureichen, z.B. in Kollagenmatrices und anderen üblichen Verkapselungsmaterialien, z.B. als Celluloseverkapselungen, in Gelatine, Wachsmatrices oder liposomal verkapselt. Insbesondere Wachsmatrices wie sie in der DE-OS 43 08 282 beschrieben werden, haben sich als günstig herausgestellt.

Es ist auch möglich und vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in wäßrige Systeme bzw. Tensidzubereitungen zur Reinigung der Haut und der Haare einzufügen.

Als vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird daher auch die Verwendung erfindungsgemäßer Wirkstoffkombinationen zum Schutze der Haut und/oder der Haare vor oxidativer Beanspruchung angesehen, insbesondere diese Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen in Shampoos und Waschformulierungen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch Antioxidantien enthalten.

Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologisch Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen), welche nicht mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen identisch sind, in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z.B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

Die Lipidphase kann dabei vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- natürliche, synthetische und/oder partialsynthetische Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, vorzugsweise aber Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche synthetische und/oder partialsynthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.
- gesättigte Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe natürlichen oder synthetischen Ursprungs (Vaseline, Squalan)

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie

deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthan, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, oder auch der Typen ETD (Easy-to-disperse) 2001, 2020, 2050, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen untereinander.

Insbesondere werden Gemische der vorstehend genannten Lösemittel verwendet. Bei alkoholischen Lösemitteln kann Wasser ein weiterer Bestandteil sein.

Erfindungsgemäße Emulsionen sind vorteilhaft und enthalten z.B. die genannten Fette, Öle, Wachse und anderen Fettkörper, sowie Wasser und einen Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser bzw. ein vorstehend genanntes Öl in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aerosolbehältern versprühbare Zubereitungen sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Emulsionen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoësäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoësäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoësäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester, - 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy) -1,3,5-triazin.

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z.B.:

- Salz der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Es kann auch von Vorteil sein, erfindungsgemäße Wirkstoffe mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen Zubereitung.

Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampooierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampooierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Föhnen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einen Haarlack oder um Dauerwellmittel.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pig-

mente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, erfindungsgemäße Wirkstoffe im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen.

Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z.B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampooierung, zwischen zwei Shampooierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z.B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann.

Diese kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können auch Aerosole mit den üblicherweise dafür verwendeten Hilfsmitteln darstellen.

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoter Polymer oder auch Gemische derselben, sowie erfindungsgemäße Wirkstoffkombinationen in wirksamer Konzentration. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z.B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

Kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare, die erfindungsgemäße Wirkstoffe enthalten, können als Emulsionen vorliegen, die vom nicht-ionischen oder anionischen Typ sind. Nicht-ionische Emulsionen enthalten neben Wasser Öle oder Fettalkohole, die beispielsweise auch polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein können, oder auch Gemische aus den beiden organischen Komponenten. Diese Emulsionen enthalten gegebenenfalls kationische oberflächenaktive Substanzen.

Erfindungsgemäß können kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z.B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z.B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglycolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z.B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

Vorzugsweise beträgt die Menge der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Erfindungsgemäß wäßrige kosmetische Reinigungsmittel oder für die wäßrige Reinigung bestimmte wasserarme oder wasserfreie Reinigungsmittelkonzentrate können anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, beispielsweise

- herkömmliche Seifen, z.B. Fettsäuresalze des Natriums
- Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate
- Sulfoacetate
- Sulfobetaine
- Sarcosinate
- Amidosulfobetaine
- Sulfosuccinate
- Sulfobernsteinsäurehalbester
- Alkylethercarboxylate
- Eiweiß-Fettsäure-Kondensate
- Alkylbetaine und Amidobetaine
- Fettsäurealkanolamide
- Polyglycolether-Derivate

Kosmetische Zubereitungen, die kosmetische Reinigungszubereitungen für die Haut darstellen, können in flüssiger oder fester Form vorliegen. Sie enthalten neben erfindungsgemäßen Wirkstoffen vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gewünschtenfalls einen oder mehrere Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer Konzentration zwischen 1 und 94 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooonierungsmittel darstellen, enthalten neben einem wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffen vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls ein erfindungsgemäßes Elektrolyten und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann in einer

Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 94 Gew.-% in dem Shampooonierungsmittel vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten außer den vorgenannten Tensiden Wasser und gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein kosmetisches Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor oxidativen bzw. photooxidativen Prozessen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein kosmetisches Mittel, welches eine wirksame Konzentration an erfindungsgemäßen Wirkstoffen enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt.

Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Schutze kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen gegen Oxidation oder Photooxidation, wobei diese Zubereitungen z.B. Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare darstellen, insbesondere Haarfärbemittel, Haarlacke, Shampooonierungsmittel, Farbshampooonierungsmittel, ferner Schminkprodukte wie z.B. Nagellacke, Lippenstifte, Teintgrundlagen, Wasch- und Duschzubereitungen, Cremes zur Behandlung oder Pflege der Haut oder um sämtliche anderen kosmetischen Zubereitungen handelt, deren Bestandteile Stabilitätsprobleme aufgrund von Oxidation bzw. Photooxidation bei der Lagerung mit sich bringen können, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen Zubereitungen einen wirksamen Gehalt an erfindungsgemäßen Wirkstoffen aufweisen.

Vorzugsweise beträgt die Menge an erfindungsgemäßen Wirkstoffen in diesen Zubereitungen 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

in an sich bekannter Weise Erfindungsgemäße Wirkstoffe in kosmetische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

Beispiel 1

W/O Crème

	Gew.-%
Paraffinöl	10,00
Petrolatum	4,00
Wollwachsalkohol	1,00
PEG-7 Hydriertes Rizinusöl	3,00
Aluminumstearat	0,40
Rutin	0,50
Ferulasäure	0,50
Glycerin	2,00
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm ad	100,00

Beispiel 2

W/O Lotion

	Gew.-%
Paraffinöl	20,00
Petrolatum	4,00
Glucosesquiosiderat	2,00
Aluminumstearat	0,40
Naringin	1,00
Ferulasäure	0,25

34

Vitamin E Acetat	2,00
Vitamin C Palmitat	0,20
Glycerin	5,00
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm	ad 100,00

Beispiel 3**O/W Lotion**

	Gew.-%
Paraffinöl	8,00
Isopropylpalmitat	3,00
Petrolatum	4,00,
Cetearylalkohol	2,00
PEG-40 Rizinusöl	0,50
Natriumcetearylsulfat	0,50
Natrium Carbomer	0,40
Hesperidin	0,50
Naringin	0,20
Ferulasäure	0,25
Glycerin	3,00
α -Tocopherol	0,20
Octylmethoxycinnamat	5,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm	ad 100,00

Beispiel 4**O/W Crème**

	Gew.-%
Paraffinöl	7,00
Avocadoöl	4,00
Glycerylmonostearat	2,00
Natriumstearat	1,00
Kaffeesäure	0,50
α -Glucosylrutin	0,20
Natriumphytat	1,00
Titandioxid	1,00

36

Natriumlactat	3,00
Glycerin	3,00
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm	ad 100,00

Beispiel 5

Lippenpflegestift

	Gew.-%
Hydriertes Rizinusöl	4,00
Ceresin	8,00
Bienenwachs	4,00
Carnaubawachs	2,00
Petrolatum	40,00
α -Glucosylhesperidin	1,00
β -Carotin	0,10
Kaffeensäure	0,30
Paraffinöl, Pigmente und Farbstoffe	ad 100,00

Beispiel 6

Liposomenhaltiges Gel

	Gew.-%
Lecithin	6,00
Schibutter	3,00
Ferulasäure	0,50
Chrysin	0,10
Vitamin A Palmitat	0,20
Biotin	0,08
Natriumcitrat	0,50
Glycin	0,20
Harnstoff	0,20
Natrium PCA	0,50

37

Hydrolysiertes Kollagen	2,00
Xanthan Gummi	1,40
Sorbitol	3,00
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm	ad 100,00

Beispiel 7

Haarkur

	Gew.-%
Paraffinöl	3,00
Mandelöl	3,00
Cetostearylalcohol	5,00
PEG - 40 Rizinusöl	1,00
Natriumcetearylsulfate	0,50
Sorbitol	5,00
Glycerin	5,00
Ferulasäure	0,50
Citricidal	0,80
Dilaurylthiodipropionat	0,05
L- Arginin	0,10
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm	ad 100,00

Beispiel 8

Massagecrème

	Gew.-%
Stearylalkohol	2,00
Petrolatum	4,00
Dimethicon	2,00
Isopropylpalmitat	6,00
Cetearylalkohol	4,00

38

PEG- 40 Hydri rt s Rizinusöl	2,00
Ferulasäure	0,50
α -Glucosylrutin	0,30
Glycerin	3,00
Wasser, Konservierungsmittel und Parfüm	ad 100,00

Patentansprüche

1. Kosmetische und dermatologische Zubereitungen mit

- a) einem Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Flavonoide oder mit
- b) einem Gehalt an einer Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Flavonoide in Kombination mit einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Zimtsäurederivate und
- c) gegebenenfalls einem zusätzlichen Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Antioxidantien.

2. Verwendung der kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß Anspruch 1 mit

- a) einem Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Flavonoide

oder mit

- b) einem Gehalt an einer Wirkstoffkombination, enthaltend eine Verbindung oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Flavonoide A) in Kombination mit einer Verbindung oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Zimtsäurederivate und
- c) gegebenenfalls einem zusätzlichen Gehalt an einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Antioxidantien zur Behandlung und prophylaktische Behandlung der Hautalterung, zur Vorbehandlung oder Nachbehandlung der Haare oder der Kopfhaut oder des Haarwurzelbereiches, insbesondere vor oder nach der Haarbehandlung, z.B. bei der Haarfärbung

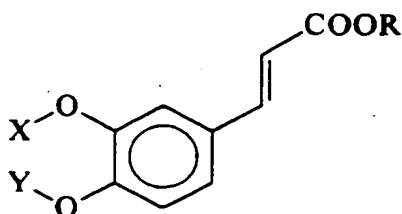
oder Dauerwelle, zum Schutz der Lippen insbesondere vor exogenen Noxen, zur Behandlung und zur prophylaktischen Behandlung von Stinging oder unspezifischem Juckreiz, zur Stabilisierung oder Wiederherstellung der epidermalen Barrierefunktion, zur Verringerung oder Verhinderung der Schädigung der Haut und des Haares durch oxidative Einflüsse, zum Schutz der Haut oder der Haare gegen Photoreaktionen und zur Behandlung oder prophylaktischen Behandlung der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und entzündlicher Reaktionen.

3. Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Flavonoide Quercitin, Chrysin, Kaempferol, Myricetin, Apigenin, Naringenin, Hesperitin, Morin, Fisetin, Vitexin, Isovitexin, Flavon, Genistein, Rutin, Rhamnetin, Luteolin, Naringin, Hesperidin, Phloridzin, Diosmin, Neohesperidin-Dihydrochalkan, alpha-Glucosylrutin, alpha-Glucosylmyricitrin, alpha-Gisoquercitrin und alpha-Glucosylquercitrin, alpha-Glycosylrutin, alpha-Glycosylhesperidin, alpha-Glycosylnaringin, alpha-Mannosylrutin, alpha-Rhamnosylrutin enthalten.

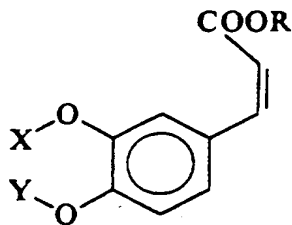
4. Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Kombination b) enthalten.

5. Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Hydroxyzimtsäuren enthalten.

6. Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Zimtsäurederivate der allgemeinen Formel



und/oder wirksame Mengen an Zimtsäurederivaten der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei die Gruppen X, Y und R unabhängig voneinander gewählt werden können aus der Gruppe H, verzweigtes bzw. unverzweigtes Alkyl mit 1 - 18 C-Atomen, insbesondere 1 - 6 C-Atomen.

7. Zubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kaffeesäure und/oder Ferulasäure enthalten.

8. Zubereitungen mit Kombinationen b), die alpha-Glucosylrutin und/oder Ferulasäure enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 95/04905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/42 A61K31/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 496 649 (SYNTHELABO) 29 July 1992 see the whole document ---	1-7
X	FR,A,2 699 818 (OREAL) 1 July 1994 see claims ---	1-8
X	EP,A,0 595 694 (OREAL) 4 May 1994 cited in the application see claims ---	1-8
X	GB,A,2 259 014 (FISCHER PHARMACEUTICALS LIMITE) 3 March 1993 see page 2, line 13 - page 3, line 6; claims; examples 9-12 ---	1-8
X	EP,A,0 387 042 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB) 12 September 1990 see claims ---	1-3
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 1996

Date of mailing of the international search report

20.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Henry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 95/04905

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 402 049 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB) 12 December 1990 see claims ---	1-3
X	EP,A,0 577 143 (ALFATEC PHARMA GMBH) 5 January 1994 see claims ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13 no. 308 (C-617) [3656] ,14 July 1989 & JP,A,01 096106 (SHISEIDO CO LTD) 14 April 1989, see abstract ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12 no. 496 (C-555) [3343] ,23 December 1988 & JP,A,63 208506 (NONOGAWA SHOJI K.K.) 30 August 1988, see abstract -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent International Application No

PCT/EP 95/04905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0496649	29-07-92	FR-A- 2671724	24-07-92
FR-A-2699818	01-07-94	CA-A- 2130449	07-07-94
		CN-A- 1097616	25-01-95
		EP-A- 0627909	14-12-94
		WO-A- 9414414	07-07-94
		JP-T- 7504209	11-05-95
EP-A-0595694	04-05-94	FR-A- 2697159	29-04-94
		CA-A- 2108804	23-04-94
		JP-A- 7010739	13-01-95
		US-A- 5431912	11-07-95
GB-A-2259014	03-03-93	AU-B- 654030	20-10-94
		AU-B- 2122092	25-02-93
		CA-A- 2076467	24-02-93
		DE-A- 4227806	25-02-93
		ES-A- 2050074	01-05-94
		FR-A- 2680466	26-02-93
		PT-A- 100800	28-02-94
EP-A-0387042	12-09-90	JP-A- 3027293	05-02-91
		AT-T- 118550	15-03-95
		CA-A- 2011618	08-09-90
		DE-D- 69016800	23-03-95
		DE-T- 69016800	20-07-95
		ES-T- 2071010	16-06-95
		US-A- 5145781	08-09-92
		JP-A- 3058790	13-03-91
EP-A-0402049	12-12-90	JP-A- 3007593	14-01-91
		AT-T- 124996	15-07-95
		CA-A- 2018085	03-12-90
		DE-D- 69020810	17-08-95
		DE-T- 69020810	04-01-96
EP-A-0577143	05-01-94	DE-A- 4221834	05-01-94
		DE-C- 4221835	03-03-94
		DE-A- 4221879	05-01-94

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/48 A61K7/42 A61K31/70

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 496 649 (SYNTHELABO) 29.Juli 1992 siehe das ganze Dokument ---	1-7
X	FR,A,2 699 818 (OREAL) 1.Juli 1994 siehe Ansprüche ---	1-8
X	EP,A,0 595 694 (OREAL) 4.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-8
X	GB,A,2 259 014 (FISCHER PHARMACEUTICALS LIMITE) 3.März 1993 siehe Seite 2, Zeile 13 - Seite 3, Zeile 6; Ansprüche; Beispiele 9-12 ---	1-8
X	EP,A,0 387 042 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB) 12.September 1990 siehe Ansprüche ---	1-3
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8.März 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20.03.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Henry, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 402 049 (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB) 12.Dezember 1990 siehe Ansprüche ---	1-3
X	EP,A,0 577 143 (ALFATEC PHARMA GMBH) 5.Januar 1994 siehe Ansprüche ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13 no. 308 (C-617) [3656] ,14.Juli 1989 & JP,A,01 096106 (SHISEIDO CO LTD) 14.April 1989, siehe Zusammenfassung ---	1-3
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12 no. 496 (C-555) [3343] ,23.Dezember 1988 & JP,A,63 208506 (NONOGAWA SHOJI K.K.) 30.August 1988, siehe Zusammenfassung -----	1-3

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/04905

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0496649	29-07-92	FR-A- 2671724	24-07-92
FR-A-2699818	01-07-94	CA-A- 2130449	07-07-94
		CN-A- 1097616	25-01-95
		EP-A- 0627909	14-12-94
		WO-A- 9414414	07-07-94
		JP-T- 7504209	11-05-95
EP-A-0595694	04-05-94	FR-A- 2697159	29-04-94
		CA-A- 2108804	23-04-94
		JP-A- 7010739	13-01-95
		US-A- 5431912	11-07-95
GB-A-2259014	03-03-93	AU-B- 654030	20-10-94
		AU-B- 2122092	25-02-93
		CA-A- 2076467	24-02-93
		DE-A- 4227806	25-02-93
		ES-A- 2050074	01-05-94
		FR-A- 2680466	26-02-93
		PT-A- 100800	28-02-94
EP-A-0387042	12-09-90	JP-A- 3027293	05-02-91
		AT-T- 118550	15-03-95
		CA-A- 2011618	08-09-90
		DE-D- 69016800	23-03-95
		DE-T- 69016800	20-07-95
		ES-T- 2071010	16-06-95
		US-A- 5145781	08-09-92
		JP-A- 3058790	13-03-91
EP-A-0402049	12-12-90	JP-A- 3007593	14-01-91
		AT-T- 124996	15-07-95
		CA-A- 2018085	03-12-90
		DE-D- 69020810	17-08-95
		DE-T- 69020810	04-01-96
EP-A-0577143	05-01-94	DE-A- 4221834	05-01-94
		DE-C- 4221835	03-03-94
		DE-A- 4221879	05-01-94

THIS PAGE BLANK (USPTO)